

공개특허 제2004 - 18154호(2004.03.02.) 1부.

10-2004-0018154

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 10/40

(11) 공개번호 10-2004-0018154  
(43) 공개일자 2004년03월02일

(21) 출원번호	10-2003-0057443
(22) 출원일자	2003년08월20일
(30) 우선권 주장	JP-P-2002-00240610 2002년08월21일 일본(JP) JP-P-2002-00297739 2002년10월10일 일본(JP)
(71) 출원인	산요덴키가부시키키가이샤
(72) 발명자	일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2초메 5번 5고 기따오, 히데끼 일본654-0024효고쎄고베시 스마꾸오오따쵸4-3-2-301 이노우에, 다카오 일본651-0047효고쎄고베시 효고꾸시모사와도오리6-1-29-303 아나기다, 가즈노리 일본664-0861효고쎄이따미시이나노쵸1-72-1 나까나시, 나오야 일본651-2108효고쎄고베시니시꾸젠가이마나미마쵸2-12-15-602 후나하시, 아즈히로 일본651-0881오사카후도요나카시나카사꾸라두쵸2-30-15-507 노마, 도시유키 일본651-2275효고쎄고베시니시꾸가시노다이2-7-1
(74) 대리인	주성민, 장수길

심사청구 : 없음

(54) 비수성 전해질 이차 전지

요약

본 발명은 리튬의 흡장·방출이 가능한 양극, 리튬의 흡장·방출이 가능한 음극 및 비수성 전해액을 구비한 비수성 전해질 이차 전지에 관한 것이고, 특히 고용량이며 고온에서의 열적 안정성이나 보존 특성 등이 우수함과 동시에 고율 방전 특성도 우수한 비수성 전해질 이차 전지를 제공한다.

대표도

도1

색인어

비수성 전해질 이차 전지, 비수성 전해액, 방전 용량

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 비수성 전해질 이차 전지의 개략 단면도.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2 및 비교예 1, 4, 5의 비수성 전해질 이차 전지에 있어서, 비수성 전해액에 첨가시키는 양극 용량 1 mA당 비닐렌카보네이트(VC)의 양과 고율 방전 특성(%)과의 관계를 나타낸 도면.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 양극

2: 음극

- 3: 격리판
- 4: 전지관
- 5: 양극 리드
- 6: 양극 뚜껑
- 7: 음극 리드
- 8: 절연 패킹

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬의 흡장·방출이 가능한 양극, 리튬의 흡장·방출이 가능한 음극 및 비수성 전해액을 구비한 비수성 전해질 이차 전지에 관한 것이고, 특히 고용량이며 고온에서의 열적 안정성이나 보존 특성 등이 우수함과 동시에, 고율 방전 특성도 우수한 비수성 전해질 이차 전지에 관한 것이다.

최근, 고출력, 고에너지 밀도의 신형 이차 전지로서, 전해질에 비수성 전해액을 사용하고, 리튬의 산화·환원을 이용한 경량이며서 고용량이고, 충방전 사이클 특성도 우수한 고기전력의 비수성 전해질 이차 전지가 이용되게 되었다.

또한, 이러한 비수성 전해질 이차 전지에 있어서는, 그의 양극에서의 양극 활성 물질로서,  $\text{LiCoO}_2$  등의 리튬 코발트 복합 산화물,  $\text{LiNiO}_2$  등의 리튬 니켈 복합 산화물 및  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 리튬 망간 복합 산화물 등의 리튬 전이 금속 복합 산화물이 일반적으로 사용되고 있다.

여기서,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 리튬 망간 복합 산화물을 사용한 경우,  $\text{LiCoO}_2$  등의 리튬 코발트 복합 산화물이나  $\text{LiNiO}_2$  등의 리튬 니켈 복합 산화물을 사용한 경우에 비해, 열안정성이 높지만 용량이 낮아져 고용량의 비수성 전해질 이차 전지를 얻을 수 없게 되고, 보존 특성이나 충방전 사이클 특성도 나쁘다는 문제가 있었다.

이 때문에, 최근에 양극 활성 물질로서,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 리튬 망간 복합 산화물과  $\text{LiNiO}_2$  등의 리튬 니켈 복합 산화물을 혼합시킨 것을 사용하여, 비수성 전해질 이차 전지에서의 용량을 높임과 동시에, 고온 환경하에서의 보존 특성이나 충방전 사이클 특성을 향상시키도록 한 것이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특허 제3024636호 공보).

그러나, 이와 같이 양극 활성 물질로서,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 리튬 망간 복합 산화물과  $\text{LiNiO}_2$  등의 리튬 니켈 복합 산화물을 혼합시킨 것을 사용한 경우에도, 고온 환경하에서의 보존 특성을 충분히 개선하는 것은 곤란하였다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 리튬의 흡장·방출이 가능한 양극, 리튬의 흡장·방출이 가능한 음극 및 비수성 전해액을 구비한 비수성 전해질 이차 전지에서의 상기과 같은 문제를 해결하는 것을 과제로 하고, 특히 양극에 있어서의 양극 활성 물질 및 비수성 전해액에 대하여 검토를 행하여, 고용량이며 고온에서의 열적 안정성 및 보존 특성 등이 우수함과 동시에, 고율 방전 특성도 우수한 비수성 전해질 이차 전지를 얻을 수 있도록 하는 것을 과제로 한다.

##### 발명의 구성 및 작용

본 발명에서의 비수성 전해질 이차 전지에 있어서는, 상기와 같은 과제를 해결하기 위해, 리튬의 흡장·방출이 가능한 양극, 리튬의 흡장·방출이 가능한 음극 및 비수성 전해액을 구비한 비수성 전해질 이차 전지에 있어서, 상기 양극을 구성하는 양극 활성 물질에 조성식  $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  (식 중, M1은 B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고,  $0 < x \leq 1$ 의 조건을 만족시킴)로 표시되는 리튬 니켈 복합 산화물과 조성식  $\text{LiCo}_y\text{M}_2_{1-y}\text{O}_2$  (식 중, M2는 B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고,  $0 < y \leq 1$ 의 조건을 만족시킴)로 표시되는 리튬 코발트 복합 산화물로부터 선택되는 1종 이상과, 리튬 망간 복합 산화물과의 혼합물을 사용함과 동시에, 상기 비수성 전해액에 적어도 포화 환상 탄산 에스테르와 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르를 함유시키도록 하고, 이 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르의 함유량이 양극 용량 1 mAh당  $1.0 \times 10^{-6}$  내지  $2.4 \times 10^{-4}$  g의 범위가 되도록 한다.

또한, 본 발명에서의 비수성 전해질 이차 전지와 같이, 양극 활성 물질로서, 상기와 같은 리튬 니켈 복합 산화물과 리튬 코발트 복합 산화물로부터 선택되는 1종 이상과 리튬 망간 복합 산화물과의 혼합물을 사용하면, 리튬 망간 복합 산화물만을 사용하는 경우에 비해, 비수성 전해질 이차 전지에서의 용량이 향상됨과 동시에 충방전의 전압 영역이 넓어지고, 고온 환경하에서 양극 활성 물질과 비수성 전해액이 반응하는 것이 억제되어, 보존 특성 및 충방전 사이클 특성이 향상되므로, 특히 결정 구조가 스피널 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물을 사용한 경우에는, 더욱 충분한 효과가 얻어지게 된다.

또한, 상기한 바와 같이 적어도 포화 환상 탄산 에스테르와 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에

스테르를 함유하는 비수성 전해액을 사용하면, 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르에 의해, 양극 활성 물질과 이 비수성 전해액이 반응하는 것이 한층 억제됨과 동시에, 음극에 적절한 피막이 형성되어 양극으로부터 용출된 망간이 음극과 반응하는 것도 억제되어, 고온 환경하에서의 보존 특성이 더욱 향상된다고 생각된다.

또한, 상기한 바와 같이 적어도 포화 환상 탄산 에스테르와 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르를 함유하는 비수성 전해액을 사용하는 데 있어서, 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르의 함유량을 양극 용량 1 mAh당  $1.0 \times 10^{-4}$  내지  $2.4 \times 10^{-4}$  g의 범위로 한 것은, 그의 양이 적으면, 상기한 바와 같이 양극 활성 물질과 비수성 전해액이 반응하거나, 양극으로부터 용출된 망간이 음극과 반응하기도 하는 것을 충분히 억제할 수 없게 되는 한편, 그의 양이 너무 많아지면, 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르가 비수성 전해액 중에 많이 남아, 비수성 전해액에서의 이온 전도성이 저하되고, 고율 방전 특성이 나빠져서, 고전류에서의 방전 용량이 저하된다.

여기서, 이 비수성 전해질 이차 전지에서의 고율 방전 특성이나 보존 특성을 향상시키기 위해서는, 양극 활성 물질에 사용되는 상기 리튬 니켈 복합 산화물이나 리튬 코발트 복합 산화물로서, 그의 BET 비표면적이  $0.2$  내지  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이고, 평균 입경이  $1$  내지  $15 \mu\text{m}$ 의 범위인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 이 비수성 전해질 이차 전지에서의 방전 전압 영역을 넓힘과 동시에 고율 방전 특성을 향상시키기 위해서는, 양극 활성 물질에서의 상기 리튬 니켈 복합 산화물로서, 특히 조성식  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_2$  (식 중, M3은 B, Mg, Al, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고,  $0 < x \leq 1$ ,  $0.1 < d$ 의 조건을 만족시킴)를 사용하는 것이 바람직하고, 이 중에서도 상기 M3이 Co, Al, Mg, Cr인 것이 바람직하고, 특히 M3이 Co인  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_2$ 를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 이 비수성 전해질 이차 전지에서의 열안정성을 높이기 위해서는  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_2$ 가 특히  $0 < x < 0.5$ ,  $0.1 < d < 0.6$  범위의 조성인 것이 바람직하다.

또한, 이 비수성 전해질 이차 전지에서의 보존 특성이나 충방전 용량을 향상시키기 위해서는, 양극 활성 물질에서의 상기 리튬 망간 복합 산화물로서, 조성식  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_4\text{O}_4$  (식 중, M4는 B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In, Cr으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고,  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq f \leq 1$ 의 조건을 만족시킴)이고, 평균 입경이  $5$  내지  $15 \mu\text{m}$ 의 범위의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 상기 M4가 Al, Mg인 것이 보다 바람직하다.

또한, 이 비수성 전해질 이차 전지에서의 열안정성을 높임과 동시에 충방전 용량을 향상시키기 위해서는, 상기 리튬 니켈 복합 산화물과 리튬 코발트 복합 산화물로부터 선택되는 1종 이상과, 리튬 망간 복합 산화물과의 혼합비를 중량비로 20:80 내지 80:20의 범위로 하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서의 비수성 전해질 이차 전지에 있어서, 비수성 전해액에 사용되는 상기 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 비닐렌카보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카보네이트, 4,5-디에틸비닐렌카보네이트, 4,5-디프로필비닐렌카보네이트, 4-에틸-5-메틸비닐렌카보네이트, 4-에틸-5-프로필비닐렌카보네이트, 4-메틸-5-프로필비닐렌카보네이트 등을 사용할 수 있고, 특히 비수성 전해질 이차 전지에서의 보존 특성을 보다 향상시키기 위해서는, 비닐렌카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 비수성 전해액에 사용되는 포화 환상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 에틸렌카보네이트, 프로판렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등을 사용할 수 있고, 이들을 2종 이상 혼합시켜 사용할 수도 있으며, 특히 에틸렌카보네이트, 프로판렌카보네이트, 에틸렌카보네이트와 프로판렌카보네이트의 혼합 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 비수성 전해액에, 상기 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르와 포화 환상 탄산 에스테르 이외에 쇠상 탄산 에스테르를 함유시키면, 비수성 전해액의 점도가 낮아져서, 상온이나 고온에서의 용량 유지율 및 저온 방전 특성이 향상된다. 여기서, 상기 쇠상 탄산 에스테르로서는, 예를 들면 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트 등을 사용할 수 있고, 이들을 2종 이상 혼합시켜 사용할 수도 있다.

또한, 상기 비수성 전해액에는, 상기 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르나 불포화 환상 탄산 에스테르나 쇠상 탄산 에스테르 이외에, 일반적으로 사용되고 있는 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄 등의 에테르류, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아마이드류를 첨가하는 것도 가능하다.

또한, 상기 비수성 전해액에서의 전해질로서는, 비수성 전해질 이차 전지에 있어서 일반적으로 사용되고 있는 것을 사용할 수 있고, 예를 들면  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{SO}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}_2\text{SO}_2$  (식 중, l, m은 1 이상의 정수임),  $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{SO}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}_2\text{SO}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}_2\text{SO}_2$  (식 중, p, q, r은 1 이상의 정수임) 등을 사용할 수 있고, 이러한 전해질을 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 비수성 전해액에서의 전해질 농도는 일반적으로  $0.1$  내지  $1.5 \text{ mol/l}$ , 바람직하게는  $0.5$  내지  $1.5 \text{ mol/l}$ 가 되도록 한다.

또한, 본 발명에서의 비수성 전해질 이차 전지에 있어서, 상기 음극에서의 음극 활성 물질로서는, 종래부터 일반적으로 사용되고 있는 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 금속 리튬, 리튬 합금, 리튬 이온의 흡착, 방출이 가능한 흑연, 코크스, 유기물 소성체 등의 탄소 재료를 사용할 수 있다.

여기서, 충분한 전지 용량이 얻어지도록 하기 위해서는, 음극 활성 물질에 흑연을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이 음극 활성 물질에, 심재가 되는 제1 흑연 재료의 표면의 일부 또는 전부를 이 제1 흑연 재료보다 결정성이 낮은 제2 탄소 재료로 피복시킨 저결정성 탄소 피복 흑연을 사용하면, 표면에서의 저결정성 탄소에 의해 리튬 이온의 수납성이 높아져서, 비수성 전해질 이차 전지에서의 고율 방전 특성이 더욱 향상된다. 또한, 흑연 표면에 저결정성 탄소를 피복시키는 데 있어서는, 건식법이나 습식법 또는 액상법.

기상법 또는 부분 기상법 등을 사용할 수 있다.

또한, 상기한 바와 같이 심도가 되는 제1 흑연 재료의 표면의 일부 또는 전부를 이 제1 흑연 재료보다 결정성이 낮은 제2 탄소 재료로 피복시킨 저결정성 탄소 피복으로서는, 라만 분광법에 의해 구해지는 1350/cm의 강도 1A와 1580/cm의 강도 1B와의 강도비(1A/1B)가 0.2 내지 0.3의 범위인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 1580/cm의 피크는 흑연 구조에 가까운 육방 대칭성을 갖는 적층에서 기인하여 얻어지는 피크인 것에 반하여, 1350/cm의 피크는 탄소 국부가, 흐트러진 저결정성 구조에서 기인하여 얻어지는 피크이고, 상기 1A/1B의 값이 클수록 표면에서의 저결정성 탄소의 비율이 커진다. 또한, 상기 1A/1B의 값이 0.2 미만이면, 흑연 표면에서의 저결정성 탄소의 비율이 적어져서 리튬 이온의 수납성을 충분히 높이기가 곤란해지는 한편, 1A/1B의 값이 0.3을 초과하면, 저결정성 탄소의 양이 많아져 흑연의 비율이 저하되고 전지 용량이 저하되기 때문이다.

#### <실시예>

이하, 본 발명에서의 비수성 전해질 이차 전지에 대하여 실시예를 들어 구체적으로 설명함과 동시에, 이 실시예에 따른 비수성 전해질 이차 전지는 고용량이며 고온에서의 보존 특성이 우수함과 동시에, 고율 방전 특성도 우수하다는 것을 비교예를 들어 명확하게 한다. 또한, 본 발명에 따른 비수성 전해질 이차 전지는 하기 실시예에 기재된 것에 한정되는 것이 아니고, 그의 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절하게 변경하여 실시할 수 있다.

#### <실시예 1>

실시예 1에서는, 하기와 같이 하여 제조한 양극과 음극과 비수성 전해액을 사용하고, 도 1에 나타난 바와 같은 원형으로 정격 용량이 1.5 Ah인 비수성 전해질 이차 전지를 제조하였다.

##### [양극의 제조]

양극을 제조하는 데 있어서는, 양극 활성 물질로서  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물과  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 로 표시되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물을 1:1의 중량비로 혼합한 것을 사용하였다.

또한, 상기 양극 활성 물질과 도전제인 탄소와 결합제인 폴리불화비닐리덴을 90:5:5의 중량비가 되도록 혼합하여, 이것에 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄박의 양면에 닥터 블레이드법에 의해 도포하여, 이것을 진공 건조시켜 양극을 제조하였다.

##### [음극의 제조]

음극을 제조하는 데 있어서는, 음극 활성 물질에 흑연 분말을 사용하여, 이 흑연 분말과 결합제인 폴리불화비닐리덴이 95:5의 중량비가 되도록 혼합하고, 이것에 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 두께가 20  $\mu\text{m}$ 인 구리박의 양면에 닥터 블레이드법에 의해 도포하여, 이것을 진공 건조시켜 음극을 제조하였다. 여기서, 음극 활성 물질에 사용된 상기 흑연 분말에 대하여, 아르곤 레이저 라만에 의해 측정된 1350/cm의 강도 1A와 1580/cm의 강도 1B와의 강도비(1A/1B)는 0.16이었다.

##### [비수성 전해액의 제조]

비수성 전해액을 제조하는 데 있어서는, 불포화 환상 탄산 에스테르의 에틸렌카보네이트(EC)와 설폰 탄산 에스테르의 디에틸카보네이트(DEC)를 3:7의 체적비로 혼합시킨 혼합 용매에  $\text{LiPF}_6$ 을 1 mol/l의 비율로 용해시킨 후, 이것에 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르인 비닐렌카보네이트(VC)를 상기 양극 용량 1 mAh당  $1.3 \times 10^{-4}$  g이 되도록 첨가하여 비수성 전해액을 제조하였다.

##### [전지의 제조]

전지를 제조하는 데 있어서는, 도 1에 나타난 바와 같이, 상기한 바와 같이하여 제조한 양극(1)과 음극(2) 사이에 격리판(3)으로서 리튬 이온 투과성의 폴리프로필렌제 미다공막을 개재시키고, 이들을 나선상으로 감아 전지관(4) 내에 수용시킨 후, 이 전지관(4) 내에 상기 비수성 전해액을 주입하여 밀봉하고, 양극(1)을 양극 리드(5)를 통해 양극 두경(6)에 접속시키고 동시에 음극(2)을 음극 리드(7)를 통해 전지관(4)에 접속시켜, 전지관(4)와 양극 두경(6)을 절연 패킹(8)에 의해 전기적으로 분리시켰다.

#### <비교예 1>

비교예 1에서는, 상기 실시예 1에서의 비수성 전해액의 제조에 있어서, 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르인 비닐렌카보네이트(VC)를 첨가하지 않도록 하고, 그 이외에는 상기 실시예 1의 경우와 동일하게 하여 비교예 1의 비수성 전해질 이차 전지를 제조하였다.

#### <비교예 2>

비교예 2에서는, 상기 실시예 1에서의 양극의 제조에 있어서, 양극 활성 물질로서  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 로 표시되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물만을 사용하고,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물은 첨가하지 않도록 하였다.

또한, 그 이외에 대해서는, 상기 실시예 1의 경우와 동일하게 하여 비교예 2의 비수성 전해질 이차 전지를 제조하였다.

#### <비교예 3>

비교예 3에서는, 상기 실시예 1에서의 양극의 제조에 있어서, 상기 비교예 2의 경우와 같이 양극 활성 물질로서  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 로 표시되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물만을 사용하고,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물은 첨가하지 않았다. 또한, 비수성 전해액의 제조에서는,

상기 비교예 1의 경우와 같이, 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르인 비닐렌카보네이트(VC)를 첨가하지 않도록 하였다.

또한, 그 이외에 대해서는, 상기 실시예 1의 경우와 동일하게 하여 비교예 3의 비수성 전해질 이차 전지를 제조하였다.

다음으로, 상기한 바와 같이 하여 제조한 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 각 비수성 전해질 이차 전지를 각각 25 °C의 실온 하에서, 충전 전류 500 mA로 충전 종료 전압 4.2 V까지 충전시킨 후, 방전 전류 500 mA로 방전 종료 전압 3.0 V까지 방전시키고, 이것을 1 사이클로 하여 10 사이클의 충방전을 반복 행하여, 각각 10 사이클째의 방전 용량 Y1(mAh)을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

계속해서, 상기 10 사이클 후의 각 비수성 전해질 이차 전지를 각각 25 °C의 실온 하에서, 충전 전류 500 mA로 충전 종료 전압 4.2 V까지 충전시킨 후, 비수성 전해질 이차 전지를 각각 45 °C의 항온조 내에서 30 일간 보존하고, 그 후 25 °C의 실온 하로 복귀하여, 각각 방전 전류 500 mA로 방전 종료 전압 3.0 V까지 방전시키고, 각 비수성 전해질 이차 전지에서의 보존 후의 방전 용량 Y2(mAh)을 측정하여, 하기 수식식 1에 의해 용량 유지율(%)을 구하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

$$\text{용량 유지율}(\%) = (Y2/Y1) \times 100$$

또한, 상기한 바와 같이 방전시킨 각 비수성 전해질 이차 전지로부터 각각 음극을 취출하고, 각 음극에 석출된 Mn량을 측정하여, 음극 활성 물질의 측면에 대한 Mn의 중량 비율(중량%)을 구하고, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[표 1]

	비수성 전해액	양극 활성 물질	Y 1 (mAh)	용량 유지율 (%)	Mn량 (wt%)
실시예 1	EC+DEC+VC	LiNi <sub>0.4</sub> Co <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> + Li <sub>1.15</sub> Mn <sub>1.85</sub> O <sub>4</sub>	160	95	4.0 × 10 <sup>-3</sup>
비교예 1	EC+DEC	LiNi <sub>0.4</sub> Co <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> + Li <sub>1.15</sub> Mn <sub>1.85</sub> O <sub>4</sub>	160	80	6.0 × 10 <sup>-3</sup>
비교예 2	EC+DEC+VC	Li <sub>1.15</sub> Mn <sub>1.85</sub> O <sub>4</sub>	105	80	0.9
비교예 3	EC+DEC	Li <sub>1.15</sub> Mn <sub>1.85</sub> O <sub>4</sub>	105	70	1.5

이 결과로부터 분명한 바와 같이, 양극 활성 물질에 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물과 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물을 혼합시킨 것을 사용한 실시예 1 및 비교예 1의 비수성 전해질 이차 전지는, 양극 활성 물질에 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물만을 사용한 비교예 2 및 3의 비수성 전해질 이차 전지에 비해 방전 용량이 커졌다.

또한, 양극 활성 물질에 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물과 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물을 혼합시킨 것을 사용함과 동시에, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 비닐렌카보네이트를 첨가한 비수성 전해액을 사용한 실시예 1의 비수성 전해질 이차 전지는, 비교예 1 내지 3의 각 비수성 전해질 이차 전지에 비해 용량 유지율이 높아져 보존 특성이 향상되었고, 또한 음극에 석출된 Mn량도 적었다. 또한, 상기 각 비수성 전해질 이차 전지에서의 비수성 전해액 중의 Mn량을 측정한 결과, 검출 한계 이하이고, 양극으로부터 용출된 Mn은 음극으로 석출되었다고 생각된다.

<실시예 2 및 비교예 4 및 5>

실시예 2 및 비교예 4 및 5에서는, 상기 실시예 1에서의 비수성 전해액의 제조에 있어서, 비수성 전해액에 첨가되는 비닐렌카보네이트(VC)의 양만을 변경하고, 첨가시키는 비닐렌카보네이트(VC)의 양을 도 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 2에서는 양극 용량 1 mAh당  $2.4 \times 10^{-4}$  g, 비교예 4에서는 양극 용량 1 mAh당  $4.0 \times 10^{-4}$  g, 비교예 5에서는 양극 용량 1 mAh당  $7.0 \times 10^{-4}$  g으로 하고, 그 이외에는 상기 실시예 1의 경우와 동일하게 하여, 실시예 2 및 비교예 4 및 5의 각 비수성 전해질 이차 전지를 제조하였다.

다음으로, 상기한 바와 같이 제조한 실시예 2 및 비교예 4 및 5의 각 비수성 전해질 이차 전지와, 상기한 바와 같이 제조한 실시예 1 및 비교예 1의 각 비수성 전해질 이차 전지를 사용하여, 각각 25 °C의 실온 하에서, 충전 전류 500 mA로 충전 종료 전압 4.2 V까지 충전시킨 후, 방전 전류 500 mA로 방전 종료 전압 3.0 V까지 방전시키고, 이것을 1 사이클로 하여 10 사이클의 충방전을 반복 행하고, 그 후 각각 충전 전류 500 mA로 충전 종료 전압 4.2 V까지 충전시킨 후, 방전 전류 300 mA로 방전 종료 전압 3.0 V까지 방전시켜, 각 비수성 전해질 이차 전지에 있어서 300 mA에서의 방전 용량 X1(mAh)를 측정하였다.

계속해서, 상기 각 비수성 전해질 이차 전지를 각각 25 °C의 실온 하에서 충전 전류 500 mA로 충전 종료

전압 4.2 V까지 충전시킨 후, 방전 전류 4500 mA의 고전류로 방전 종료 전압 3.0 V까지 방전시키고, 각 비수성 전해질 이차 전지에 있어서 4500 mA에서의 방전 용량 X2(mAh)를 측정하여, 하기 수식 2에 의해 각 비수성 전해질 이차 전지에서의 고율 방전 특성(%)을 구하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

$$\text{고율 방전 특성}(\%) = (X2/X1) \times 100$$

이 결과로부터 분명한 바와 같이, 비수성 전해액에 첨가되는 비닐렌카보네이트(VC)의 양을 양극 용량 1 mAh당  $1.0 \times 10^{-3}$  내지  $2.4 \times 10^{-4}$  g의 범위로 한 실시예 1 및 2의 비수성 전해질 이차 전지는, 비닐렌카보네이트(VC)의 첨가량을 더 많게 한 비교예 4 및 5의 비수성 전해질 이차 전지에 비해 고율 방전 특성이 크게 향상되어 있었다.

#### <실시예 3>

실시예 3에서는, 상기 실시예 1에서의 음극의 제조에 있어서, 음극 활성 물질로서, 흑연 분말과 탄화수소를 가열 상태로 접촉시켜 흑연 분말의 표면에 저결정성 탄소를 피복시킨 저결정성 탄소 피복 흑연을 사용하도록 하고, 그 이외에는, 상기 실시예 1의 경우와 동일하게 하여 음극을 제조하였다. 또한, 상기한 바와 같이 하여 흑연 분말의 표면을 저결정성 탄소를 피복한 저결정성 탄소 피복 흑연에 대하여, 아르곤 레이어 라만에 의해 측정된 1350/cm의 강도·IA와 1580/cm의 강도·IB와의 강도비(IA/IB)는 0.22이었다.

또한, 상기한 바와 같이 하여 제조한 음극을 사용하는 것 이외에는, 상기 실시예 1의 경우와 동일하게 하여, 실시예 3의 비수성 전해질 이차 전지를 제조하였다.

계속해서, 이와 같이 하여 제조한 실시예 3의 비수성 전해질 이차 전지에 대해서도, 상기 실시예 1의 비수성 전해질 이차 전지의 경우와 동일하게 하여 용량 유지율(%) 및 고율 방전 특성(%)을 구하고, 그 결과를 상기 실시예 1의 비수성 전해질 이차 전지의 결과와 함께 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	음극 활성 물질의 IA/IB값	용량 유지율 (%)	고율 방전 특성 (%)
실시예 3	0.22	95	96.5
실시예 1	0.16	95	95.0

이 결과로부터 분명한 바와 같이, 음극 활성 물질에 표면을 저결정성 탄소를 피복한 저결정성 탄소 피복 흑연 분말을 사용한 실시예 3의 비수성 전해질 이차 전지는, 음극 활성 물질에 표면을 저결정성 탄소를 피복하지 않은 흑연 분말을 사용한 실시예 1의 비수성 전해질 이차 전지와 동일하게 높은 용량 유지율이 얻어짐과 동시에 실시예 1의 비수성 전해질 이차 전지보다 더 높은 고율 방전 특성이 얻어졌다.

#### 발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 있어서의 비수성 전해질 이차 전지에 있어서는, 양극 활성 물질로서 상기와 같은 리튬 니켈 복합 산화물과 리튬 코발트 복합 산화물로부터 선택되는 1종 이상과, 리튬 망간 복합 산화물과의 혼합물을 사용하였기 때문에, 리튬 망간 복합 산화물 단독의 경우에 비해 비수성 전해질 이차 전지에서의 용량이 향상됨과 동시에 충방전의 전압 영역이 낮아져, 고온 환경하에서 양극 활성 물질과 비수성 전해액이 반응하는 것이 억제되므로, 보존 특성과 충방전 사이클 특성이 향상된다.

또한, 본 발명에서의 비수성 전해질 이차 전지에 있어서는, 상기한 바와 같이 적어도 불포화 환상 탄산 에스테르와 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르를 함유하는 비수성 전해액을 사용하고, 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르의 함유량이 양극 용량 1 mAh당  $1.0 \times 10^{-3}$  내지  $2.4 \times 10^{-4}$  g의 범위가 되도록 하였기 때문에, 고온 환경하에서의 보존 특성이 더욱 향상됨과 동시에 고율 방전 특성이 저하되지 않고, 고전류에도 충분한 방전 용량이 얻어지게 된다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

리튬의 함량·방출이 가능한 양극, 리튬의 함량·방출이 가능한 음극 및 비수성 전해액을 구비한 비수성 전해질 이차 전지에 있어서, 상기 양극을 구성하는 양극 활성 물질에, 조성식  $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  (식 중, M은 B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, 0 < a

$\leq 1$ 의 조건을 만족시킴)로 표시되는 리튬 니켈 복합 산화물과 조성식  $\text{LiCo}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_2$  (식 중, M2는 B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고,  $0 < b \leq 1$ 의 조건을 만족시킴)로 표시되는 리튬 코발트 복합 산화물로부터 선택되는 1종 이상과, 리튬 망간 복합 산화물과의 혼합물을 사용함과 동시에, 상기 비수성 전해액에 적어도 포화 환상 탄산 에스테르와 불포화 탄소의 이중 결합을 갖는 환상 탄산 에스테르를 함유시키고, 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르의 함유량이 양극 용량 1 mAh당  $1.0 \times 10^{-4}$  내지  $2.4 \times 10^{-4}$  g의 범위의 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리튬 망간 복합 산화물의 결정 구조가 스피넬 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소의 이중 결합을 갖는 불포화 환상 탄산 에스테르가 비닐렌카보네이트인 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지.

#### 청구항 4

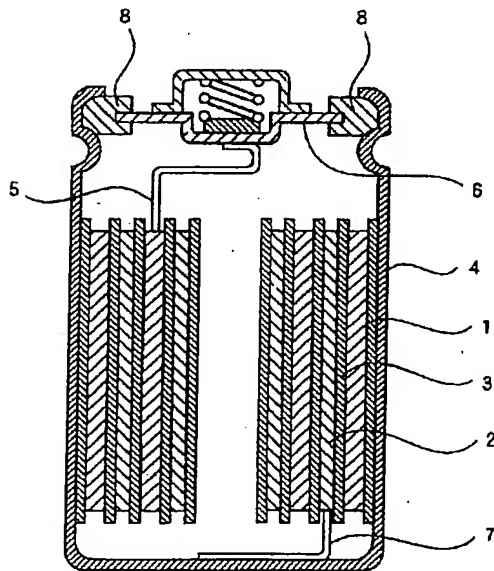
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음극에서의 음극 활성 물질에, 심재가 되는 제1 흑연 재료의 표면의 일부 또는 전부를 이 제1 흑연 재료보다 결정성이 낮은 제2 탄소 재료로 피복시킨 저결정성 탄소 피복 흑연을 사용한 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 저결정성 탄소 피복 흑연으로서, 아르곤 레이저 라만에 의해 측정된  $1350/\text{cm}$ 의 강도 IA와  $1580/\text{cm}$ 의 강도 IB와의 강도비(IA/IB)가 0.2 내지 0.3의 범위인 것을 사용한 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지.

#### 도면

도면1



도면2

